

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033171 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B27K 3/08,  
3/15, 3/34, 3/42, 3/52, 5/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010875

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Oktober 2003 (01.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 46 400.6 4. Oktober 2002 (04.10.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: KRAUSE, Andreas [DE/DE]; Steinweg 5,  
37077 Göttingen (DE). MILITZ, Holger [DE/DE]; Wolf-  
sgarten 10, 37120 Bovenden (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE SURFACE HARDNESS OF A WOODEN BODY USING AN AQUEOUS SOLU-  
TION OF AN IMPREGNATING AGENT(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER OBERFLÄCHENHÄRTE EINES HOLZKÖRPERS MIT EI-  
NER WÄSSRIGEN LÖSUNG EINES IMPRÄGNIERMITTELS(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a wooden body having an enhanced surface hardness. According to said method, an untreated wooden body is impregnated with an aqueous solution of A) an impregnating agent consisting of a 1,3-bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinone-2 modified by a C<sub>1-5</sub> alcohol, a polyol or the mixtures thereof, and B) a catalyst from the group of ammonium salts or metal salts, organic or inorganic acids or the mixtures thereof. Said wooden body is then dried and hardened at a high temperature.(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines Holzkörpers mit erhöhter Oberflächenhärte, bei dem man einen unbehandelten Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines A) Imprägniermittels bestehend aus einem mit einem C<sub>1-5</sub>-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifizierten 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, und B) eines Katalysators aus der Gruppe der Ammonium- oder Metallsalze, organischen oder anorganischen Säuren oder deren Gemische, imprägniert, trocknet und anschließend bei erhöhter Temperatur aushärtet.

Verfahren zur Verbesserung der Oberflächenhärte eines Holzkörpers mit einer wässrigen Lösung eines Imprägniermittels

#### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Holzkörpers mit erhöhter Oberflächenhärte und niedriger Formaldehydmission, dadurch gekennzeichnet, dass man einen unbehandelten Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines

10

A) Imprägniermittels bestehend aus einem mit einem C<sub>1-5</sub>-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifizierten 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, und

B) eines Katalysators aus der Gruppe der Ammonium- oder Metallsalze, organischen oder anorganischen Säuren oder deren Gemische, imprägniert, trocknet und anschließend bei erhöhter Temperatur aushärtet.

15

Unter einem Holzkörper wird ein Formkörper aus Vollholz unter Einschluss von Furnieren verstanden. Aus dem Holzkörper und dem Imprägniermittel soll gleichsam ein Verbundwerkstoff entstehen, bei dem die positiven Eigenschaften des natürlichen Werkstoffs Holz, insbesondere das ästhetische Aussehen, beibehalten bleiben, jedoch eine oder mehrere physikalische Eigenschaften wesentlich verbessert sind. Dies bezieht sich insbesondere auf die Oberflächenhärte.

20

Aus der Veröffentlichung "Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve the dimensional stability and durability", erschienen in Wood Science and Technology 1993, Seiten 347-355, ist es bekannt, zur Verbesserung der Schwind- und Quelleigenschaften von Holz sowie des Widerstandes gegen Pilze und Insekten dieses mit einem Imprägniermittel zu behandeln, das aus einer wässrigen Lösung von Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU oder 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2) und einem Katalysator besteht. Als Katalysatoren werden dabei Metallsalze, Zitronensäure und Aminsäuren, einzeln oder in Kombination eingesetzt. Das DMDHEU wird in der wässrigen Lösung in Konzentrationen zwischen 5 % bis 20 % eingesetzt. Die hinzugefügte Katalysatormenge beträgt 20 %, bezogen auf das DMDHEU. Die Imprägnierung geschieht unter Vakuum. Bei erhöhter Temperatur findet eine Reaktion des DMDHEU mit sich selbst und dem Holz statt. Diese Reaktion läuft während einer Stunde in einem Trockenofen bei Temperaturen von 80 °C oder 100 °C ab. Die so behandelten Holzproben weisen eine Verbesserung der Schwind- und Quelleigenschaften bis zu 75 % auf, und zwar bei Konzentrationen des DMDHEU von 20 %. Auf diese Weise wurden Holzkörper mit Abmessungen von 20 mm x 20 mm x 10 mm untersucht. Das beschriebene Verfahren lässt sich nur bei kleinen Abmessungen der Holzkörper anwenden, weil diese bei größeren Abmessungen zu Rissbildung neigen.

30

35

40

- Aus der Veröffentlichung von W. D. Ellis, J. L. O'Dell "Wood-Polymer Composites Made with Acrylic Monomers, Isocyanate, and Maleic Anhydride", veröffentlicht in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, Seiten 2493-2505 (1999) ist es bekannt, natürliches Holz mit einer Mischung aus Acrylaten, Isocyanat und Maleinsäureanhydrid unter Vakuum zu behandeln. Die eingesetzten Stoffe reagieren mit sich selbst, nicht jedoch mit dem Holz. Durch eine solche Imprägnierung erhöht sich die Dichte, die Härte und der Widerstand gegen Wasserdampfdiffusion. Auch die Wasserabweisung und die Dimensionsstabilität des Holzes wird verbessert.
- 10 Aus der EP-B 0 891 244 ist es bekannt, Holzkörper aus Vollholz mit einem biologisch abbaubaren Polymer, einem Naturharz und/oder einem Fettsäureester - gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum und/oder Druck - zu imprägnieren. Die Imprägnierung geschieht unter erhöhten Temperaturen. Dabei werden die Poren im Holz zumindest weitgehend gefüllt und es entsteht ein Formkörper, der sowohl Holz wie auch biologisch abbaubares Polymer enthält. Eine Reaktion des Polymers mit dem Holz findet nicht statt. Mit dieser Behandlung gehen die charakteristischen Eigenschaften von Holz, die Bioabbaubarkeit sowie die mechanischen Eigenschaften nicht verloren. Die Thermoplastizität kann gesteigert werden. Je nach dem eingebrachten Polymeranteil ergibt sich eine Erhöhung der Oberflächenhärte durch die
- 15 20 Einlagerung des Polymers in die Holzmatrix, sodass von Natur aus weiche Hölzer auch für hochwertige Fußböden geeignet sind.

- Aus der SE-C 500 039 ist ein Verfahren zur Härtung von Holz unter Verdichtung beschrieben, bei dem unbehandeltes Holz mit verschiedenen Aminoplastmonomeren auf Basis von Melamin und Formaldehyd mittels Vakuumdruckimprägnierung getränkt, anschließend getrocknet und in einer Presse unter Verdichtung bei erhöhter Temperatur ausgehärtet werden. Als Vernetzer werden unter anderem DMDHEU, Dimethylolharnstoff, Dimethoxymethylharnstoff, Dimethylolethylharnstoff, Dimethylolpropylharnstoff sowie Dimethoxymethyluron genannt.
- 25 30 Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die natürliche Holzstruktur durch die Verdichtung verloren geht sowie die Formaldehydmission des fertigen Holzkörpers je nach verwendetem Vernetzer relativ hoch ist.

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Oberflächenhärte eines Holzkörpers auch mit größeren Dimensionen zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, insbesondere zu keiner Rißbildung im Holz führt, zu niedrigen Formaldehydmissionen im Holzkörper führt und Holzkörper liefert, bei denen die natürliche Holzstruktur erhalten bleibt. Damit ergeben sich für den Holzkörper verschiedene vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere der Einsatz als Parkett.
- 35 40

Die Aufgabe der Erfindung wurde erfindungsgemäß mit dem eingangs beschriebenen Verfahren gelöst.

- Als Imprägniermittel A) für Holzkörper ist geeignet ein mit einem C<sub>1-5</sub>-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2.

- Modifiziertes 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 (mDMDHEU) ist beispielsweise aus der US 4,396,391 und der WO 98/29393 bekannt. Dabei handelt es sich um Umsetzungsprodukte von 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 mit einem C<sub>1-5</sub>-Alkohols, einem Polyol oder deren Gemische. Geeignete C<sub>1-5</sub>-Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol und n-Pentanol, bevorzugt ist Methanol. Geeignete Polyole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, und 1,4-Butylenglykol, Glycerin und Polyethylenglykole der Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit n von 3 bis 20, bevorzugt ist Diethylenglykol.

- Zur Modifizierung des 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 (mDMDHEU) werden DMDHEU und der einwertige Alkohol und/oder das Polyol gemischt, wobei der einwertige Alkohol und/oder das Polyol in einer Menge von je 0,1 bis 2,0 Moläquivalenten, bezogen auf DMDHEU, eingesetzt werden. Die Mischung aus DMDHEU, einwertigem Alkohol und/oder Polyol wird bei Temperaturen von 20 bis 70°C und einem pH-Wert von 1 bis 2,5 umgesetzt, wobei der pH-Wert nach der Umsetzung auf 4 bis 8 eingestellt wird.

- Geeignete Imprägniermittel C) sind 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, 1,3-dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, Dimethylolharnstoff, Bis(methoxymethyl)harnstoff, Tetramethylolacetylenediharnstoff, 1,3-Bis(hydroxymethyl)imidazolidinon-2, Methylolmethylharnstoff, oder deren Gemische. Bevorzugt ist 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2.

- Geeignete Imprägniermittel D) sind C<sub>1-5</sub>-Alkohole, Polyole oder deren Gemische wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, und 1,4-Butylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykole der Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit n von 3 bis 20 oder deren Gemische.

Bevorzugt sind Methanol, Diethylenglykol oder deren Gemische.

Das Imprägniermittel A) und gegebenenfalls C) und D) werden in einer Konzentration von 1 bis 60 Gew.%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.% , bezogen auf die wässrige Imprägniermittellösung, angewendet.

- 5 Wird das Imprägniermittel C) mitverwendet, so ist 1 bis 60 Gew. %, bezogen auf das Imprägniermittel A), bevorzugt.

Wird das Imprägniermittel D) mitverwendet, so ist 1 bis 40 Gew. %, bezogen auf das Imprägniermittel A), bevorzugt.

10

Geeignete Katalysatoren B) sind Metallsalze aus der Gruppe Metallhalogenide, Metallsulfate, Metallnitrate, Metalltetrafluoroborate, Metallphosphate oder deren Gemische. Beispiele sind Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Zinknitrat, Natriumtetrafluoroborat oder deren Gemische.

15

Geeignete Katalysatoren B) sind auch Ammoniumsalze aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat, Diammoniumphosphat oder deren Gemische.

Weitere geeignete Katalysatoren B) sind organische oder anorganische Säuren.

20

Geeignete Beispiele sind Maleinsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Borsäure oder deren Gemische.

Bevorzugt werden Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat verwendet.

25

Besonders bevorzugt ist Magnesiumchlorid.

Der Katalysator B) wird in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.% , bezogen auf das Imprägniermittel A) und gegebenenfalls C) und D), verwendet.

30

Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann die Imprägnierung unter Vakuumeinwirkung mit anschließender Druckeinwirkung durchgeführt werden. Dabei wird der Holzkörper in einer Tränkanlage einem Vakuum von 10 bis 100 mbar für einen Zeitraum von 10 Minuten bis 2 Stunden, bevorzugt etwa 30 min, je nach Abmessungen des Holzkörpers, ausgesetzt und danach mit dem Imprägniermittel geflutet. Als Vorteilhaft hat sich ein Vakuum von etwa 50 mbar für etwa eine Stunde erwiesen. Alternativ kann der Holzkörper in der Tränkanlage aber auch zuerst mit dem Imprägniermittel geflutet werden und danach einem Vakuum von 10 bis 100mbar für den obengenannten Zeitraum ausgesetzt werden.

35

40

Danach erfolgt die Druckeinwirkung bei Drücken von 2 bis 20 bar, bevorzugt 10 bis 12 bar, je nach Abmessungen der Holzkörper über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 2

Stunden, bevorzugt etwa eine Stunde. Das Vakuumdruckverfahren ist insbesondere in Verbindung mit hohen Gewichtsanteilen des Imprägniermittels sinnvoll.

- 5 Nach der Druckphase wird die Restflüssigkeit entfernt und der imprägnierte Holzkörper fixiert und mit einer Temperatur von 20°C bis 40°C vorgetrocknet. Vortrocknung bedeutet, dass der Holzkörper unter den Fasersättigungspunkt getrocknet wird, der je nach Art des Holzes bei etwa 30 Gew% liegt. Diese Vortrocknung wirkt der Gefahr einer Rissbildung entgegen. Bei kleinformatischen Holzkörpern, beispielsweise Furnieren, kann die Vortrocknung entfallen. Bei 10 Holzkörpern mit größeren Abmessungen ist die Vortrocknung jedoch immer sinnvoll.

- Das in das Holz eingebrachte Imprägniermittel wird vorzugsweise unter Anwendung einer Temperatur von etwa 70 °C bis 170 °C, bevorzugt 80°C bis 150°C über einen Zeitraum von 10 min bis 72 Stunden zur Reaktion mit sich selbst und dem Holz 15 gebracht. Die Reaktion des Imprägniermittels kann insbesondere bei etwa 120 °C für eine Dauer von etwa 12 Stunden stattfinden. Damit werden nicht nur die Poren im Holz mit dem Imprägniermittel angefüllt, sondern es entsteht eine Quervernetzung zwischen Imprägniermittel und dem Holz selbst. Bei Furnieren können eher höhere Temperaturen und kürzere Zeiten angewendet werden.

- 20 Mit dem neuen Verfahren wird gleichsam ein neuer Werkstoff hergestellt, bei dem der Anteil des Holzes zu dem Anteil des Imprägniermittels in der Größenordnung von etwa 1 : 0,3 bis 1 liegt. Das Gewicht des neuen Werkstoffs ist gegenüber dem Gewicht des unbehandelten Holzes um etwa 30 % bis 100 % gesteigert. Der Werkstoff hat praktisch 25 nutzbare verbesserte technische Eigenschaften und trotzdem das gefällige Aussehen von Holz. Die Oberflächenhärte wird etwa 2- bis 3-fach erhöht. Es sind Brinellhärten im Bereich von 80 bis 100 N/mm<sup>2</sup> z. B. bei Buche erreichbar, während unbehandelte Buche eine Brinellhärte von etwa 30 bis 37 N/mm<sup>2</sup> aufweist. Zusätzlich sind die Formaldehydemissionen gegenüber Holz, das mit herkömmlichen Harnstoff- 30 Formaldehydharzen vernetzt wurde, beträchtlich reduziert, was speziell bei der Verwendung im Innenbereich von Interesse ist. Damit erschließen sich neue Anwendungsgebiete, insbesondere der gesamte Bereich des Holzparketts. Es wird ein Werkstoff geschaffen, der pflegeleicht, langlebig und in hohen Beanspruchungsklassen einsetzbar ist. Auch ist die Anfälligkeit gegen wechselnde klimatische Verhältnisse, 35 insbesondere Feuchtigkeit, reduziert.

- In einer besonderen Ausführungsform wird der imprägnierte und vorgetrocknete Holzkörper zur Fixierung mit einer beheizbaren Presse festgehalten. Damit ist es in einfacher Weise möglich, dem Verwerfen des Holzkörpers entgegenzuwirken und 40 gleichzeitig den Aushärtvorgang des Imprägniermittels durchzuführen. Hierbei wird mit relativ niedrigem Pressdruck gearbeitet, so dass die Oberflächenstruktur des Holzkörpers erhalten bleibt.

### Anwendungsbeispiel 1

Gemäß diesem Anwendungsbeispiel wurden die Deckschichten eines Fertigparketts behandelt. Die Deckschichten können aus Buche bestehen, andere imprägnierbare Holzarten sind ebenfalls möglich. Die Verfahrensschritte sind auch für die Herstellung eines Einschichtparketts, von Dielen sowie auch aus anderen Holzarten in ähnlicher Weise möglich.

1.) Eine 50%ige wässrige Lösung eines mit Diethylenglykol und Methanol modifizierten DMDHEUs (mDMDHEU) wurde mit 1,5 %  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  vermischt. Die sägerauhen, auf ca. 12 % Holzfeuchte getrockneten Lamellen der Deckschicht wurden in eine Tränkanlage eingebracht. Die Tränkanlage wurde für 30 Minuten einem Vakuum von absolut 100 mbar ausgesetzt und anschließend mit dem Imprägniermittel geflutet. Anschließend wurde ein Druck von 10 bar für eine Stunde angelegt. Die Druckphase wurde beendet und die Restflüssigkeit entfernt.

2.) Die imprägnierten Lamellen der Deckschicht wurden in Stapeln so fixiert, dass ein Verwerfen unmöglich gemacht wurde. Die Lamellen wurden für ca. 7 Tage bei einer Temperatur von 40 °C getrocknet.

Die Reaktion zwischen dem Holz und dem Imprägniermittel zu dem Verbundwerkstoff geschah in der Weise, dass die Lamellen in eine beheizbare Presse eingebracht wurden. Die Presse wurde auf 130 °C erhitzt und die Lamellen mit 0,9 N/mm<sup>2</sup> gepresst. Die Dauer der Temperatureinwirkung war abhängig von der Holzart und den Abmessungen der Lamellen. Bei 4 bis 5 mm dicken Lamellen betrug die Reaktionszeit ca. 1 Stunde.

Nach dem Abkühlen der Lamellen können diese wie unbehandelte Lamellen weiter verarbeitet werden. Die Lamellen wiesen die Abmessungen 500 mm x 100 mm x 4 mm auf.

Formaldehydgehalt:

Der Formaldehydgehalt der Hölzer wurde nach der Flaschenmethode in Anlehnung an die EN 717 Teil 4 gemessen.

Tabelle 1

| Holz               | Behandlung   | Formaldehydgehalt | Verbesserung |
|--------------------|--|-------------------|--------------|
| Lamellen aus Buche | 30% DMDHEU;<br>1,5% $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  | 28,27*            |              |
| Lamellen aus Buche | 30% mDMDHEU;<br>1,5% $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 9,69*             | 66%          |

\* Die Konzentration wird in mg Formaldehyd pro 100g Holz angegeben.

Die mit modifiziertem DMDHEU behandelten Holzkörper wiesen einen sehr stark reduzierten Formaldehydgehalt gegenüber den mit herkömmlichen DMDHEU behandelten Holzkörpern auf.

5

| Holz        | Brinellhärte         | Verbesserung |
|-------------|----------------------|--------------|
| Unbehandelt | 35 N/mm <sup>2</sup> |              |
| Behandelt   | 73 N/mm <sup>2</sup> | 109%         |

Die Oberflächenhärte wurde mit diesem Verfahren sehr stark erhöht. Die Messung erfolgte in Anlehnung an die EN 1534.

#### 10 Anwendungsbeispiel 2

Dieses Anwendungsbeispiel zielt auf die Erstellung einer Massivholzplatte aus Kiefernholz ab, die aus Lamellen mit einer Abmessung von 500 mm x 30 mm x 30 mm zusammengefügt ist.

Ein mit Diethylenglykol und Methanol modifiziertes DMDHEU (mDMDHEU) wurde auf 30 Gew.-% mit Wasser verdünnt und mit 1,5 Gew.-% MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O vermischt. Die sägerauhen, auf ca. 12 % Holzfeuchte getrockneten Lamellen wurden in eine Tränkanlage eingebracht, mit dem Imprägniermittel geflutet und für 30 Minuten einem Vakuum von absolut 40 mbar ausgesetzt. Anschließend wurde ein Druck von 10 bar für 2 Stunden angelegt. Die Druckphase wurde beendet und die Restflüssigkeit entfernt.

Die Lamellen wurden getrocknet, indem diese in Stapeln so fixiert wurden, dass ein Verwerfen unmöglich gemacht wurde. Es erfolgte eine Trocknung über eine Zeit von 15 Tagen bei Raumtemperatur. Es kann auch eine herkömmliche Trockenkammer und eine erhöhte Temperatur eingesetzt werden, um die Zeit der Vortrocknung abzukürzen.

Die Lamellen wurden bei Beibehaltung ihrer Fixierung unter Umluft auf ca. 105 °C erhitzt. Die Dauer der Temperatureinwirkung ist abhängig von der Holzart und den Abmessungen der Lamellen. Bei 3 cm dicken Lamellen betrug die Reaktionszeit 48 Stunden. Nach dem Abkühlen der Lamellen können diese wie unbehandelte Massivholzteile zu der Platte verleimt werden.

30

Formaldehydgehalt:

Der Formaldehydgehalt der Hölzer wurde nach der Flaschenmethode in Anlehnung an die EN 717 Teil 4 gemessen.

#### 35 Tabelle 2

| Holz         | Behandlung  | Formaldehydgehalt | Verbesserung |
|--------------|-------------|-------------------|--------------|
| Lamellen aus | 30% DMDHEU; | 19,11*            |              |



|                           |  |       |     |
|---------------------------|--|-------|-----|
| Kiefersplint              | 1,5% $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$                 |       |     |
| Lamellen aus Kiefersplint | 30% mDMDHEU;<br>1,5% $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 7,91* | 59% |

\* Die Konzentration wird in mg Formaldehyd pro 100g Holz angegeben.

Die mit modifiziertem DMDHEU behandelten Holzkörper wiesen einen sehr stark reduzierten Formaldehydgehalt gegenüber den mit herkömmlichen DMDHEU behandelten Holzkörpern auf.

5

| Holz        | Brinellhärte       | Verbesserung |
|-------------|--------------------|--------------|
| Unbehandelt | 16 $\text{N/mm}^2$ |              |
| Behandelt   | 30 $\text{N/mm}^2$ | 88 %         |

Die Oberflächenhärte wurde mit diesem Verfahren sehr stark erhöht. Die Messung erfolgte in Anlehnung an die EN 1534.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Holzkörpers mit erhöhter Oberflächenhärte, dadurch gekennzeichnet, dass man einen unbehandelten Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines  
5 A) Imprägniermittels bestehend aus einem mit einem C<sub>1-5</sub>-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifizierten 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, und  
B) eines Katalysators aus der Gruppe der Ammonium- oder Metallsalze, organischen oder anorganischen Säuren oder deren Gemische,  
10 imprägniert, trocknet und anschließend bei erhöhter Temperatur aushärtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Imprägniermittel C) aus der Gruppe 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, 1,3-dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, Di-  
15 methylolharnstoff, Bis(methoxymethyl)harnstoff, Tetramethylolacetylenedi-harnstoff, 1,3-Bis(hydroxymethyl)imidazolidinon-2, Methylolmethylharnstoff, oder deren Gemische mitverwendet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Imprägniermittel D) aus der Gruppe eines C<sub>1-5</sub>-Alkohols, eines Polyols oder deren Gemische mitverwendet.  
20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, und 1,4-Butylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykole der Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit n von 3 bis 20 oder deren  
25 Gemische mitverwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Methanol, Diethylenglykol oder deren Gemische mitverwendet.  
30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Imprägniermittel A) und gegebenenfalls C) und D) in einer Konzentration von 1 bis 60 Gew.% in der wässrigen Lösung anwendet.  
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Metallsalze aus der Gruppe Metallhalogenide, Metallsulfate, Metallnitrate, Metalltetrafluoroborate, Metallphosphate oder deren Gemische  
40 verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Metallsalze aus der Gruppe Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Bortrifluorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Zinknitrat, Natriumtetrafluoroborat, oder deren Gemische verwendet.
- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Ammoniumsalze aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat, Diammoniumphosphat oder deren Gemische verwendet.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) organische oder anorganische Säuren aus der Gruppe Maleinsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Borsäure oder deren Gemische verwendet.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Magnesiumchlorid verwendet.
- 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator B) in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Menge des Imprägniermittels A) und gegebenenfalls C) und D), verwendet.
- 25
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten Holzkörper bei einer Temperatur von 20 bis 60°C trocknet.
- 30
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten und getrockneten Holzkörper bei einer Temperatur von 80 bis 170°C aushärtet.
- 35
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten und getrockneten Holzkörper bei einer Temperatur von 90 bis 150°C aushärtet.
- 40
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten und getrockneten Holzkörper über einen Zeitraum von 10 min bis 72 Stunden aushärtet.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man den Holzkörper nach der Imprägnierung und Trocknung so fixiert, dass einer

Veränderung der Form des Holzkörpers während der Aushärtung entgegengewirkt wird.

- 5
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man den Holzkörper in einer beheizbaren Presse fixiert.
  19. Holzkörper mit erhöhter Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 03/10875

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B27K3/08 B27K3/15 B27K3/34 B27K3/42 B27K3/52  
B27K5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B27K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y          | US 4 005 039 A (GARDINER DUNCAN)<br>25 January 1977 (1977-01-25)<br>column 1, line 36-52<br>column 2, line 11-59<br>column 3, line 15-31<br>column 4, line 62-66<br>column 6, line 9-51; examples 1,2 | 1-6, 9,<br>13-19      |
| Y          | US 4 396 391 A (NORTH BERNARD F)<br>2 August 1983 (1983-08-02)<br>cited in the application<br>column 1, line 67 -column 2, line 10<br>column 3, line 16-31; examples 1,2<br>-/--                      | 1-6, 9,<br>13-19      |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2004

Date of mailing of the international search report

16/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jochheim, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 03/10875

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
|------------|--|-------------------------|
| A          | SE 500 039 C (TRAETEKNIK CENTRUM)<br>28 March 1994 (1994-03-28)<br>cited in the application<br>page 1, line 5-18<br>page 3, line 35 -page 4, line 18; examples<br>1-3<br>--- | 1-6,<br>13-15,<br>17-19 |
| A          | US 4 908 238 A (VIGO TYRONE L ET AL)<br>13 March 1990 (1990-03-13)<br>column 5, line 34-47; examples 19,21,22<br>---   | 1-4,6-8,<br>10-15       |
| A          | US 5 384 012 A (HAZARD JR SHERRILL J)<br>24 January 1995 (1995-01-24)<br>examples 4-8<br>---   | 1                       |
| A          | US 6 265 589 B1 (LIPPERT FERDINAND ET AL)<br>24 July 2001 (2001-07-24)<br>cited in the application<br>column 2, line 64 -column 3, line 2; claim<br>1<br>-----               | 1-5                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/10875

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|----|---------------------|---|--|
| US 4005039                                | A  | 25-01-1977          | GB 1509000 A<br>CA 1047185 A1   | 26-04-1978<br>23-01-1979   |
| US 4396391                                | A  | 02-08-1983          | DE 3322296 A1<br>GB 2123016 A<br>IT 1170412 B<br>JP 59021782 A  | 05-01-1984<br>25-01-1984<br>03-06-1987<br>03-02-1984   |
| SE 500039                                 | C  | 28-03-1994          | SE 500039 C2<br>SE 8504701 A  | 28-03-1994<br>11-04-1987   |
| US 4908238                                | A  | 13-03-1990          | US 4871615 A<br>AT 142127 T<br>AU 603124 B2<br>AU 7690587 A<br>DE 3751894 D1<br>DE 3751894 T2<br>DK 85588 A<br>EP 0311642 A1<br>FI 885864 A<br>JP 1503632 T<br>JP 2661931 B2<br>KR 9403137 B1<br>NO 880722 A ,B,<br>US 4851291 A<br>WO 8707854 A1 | 03-10-1989<br>15-09-1996<br>08-11-1990<br>12-01-1988<br>10-10-1996<br>06-02-1997<br>18-02-1988<br>19-04-1989<br>19-12-1988<br>07-12-1989<br>08-10-1997<br>15-04-1994<br>18-04-1988<br>25-07-1989<br>30-12-1987 |
| US 5384012                                | A  | 24-01-1995          | US 5384011 A<br>CA 2158142 A1<br>DE 69421076 D1<br>DE 69421076 T2<br>EP 0690937 A1<br>FI 954533 A<br>WO 9423121 A1<br>CA 2155524 A1<br>DE 69407759 D1<br>DE 69407759 T2<br>EP 0683832 A1<br>FI 953766 A<br>WO 9418385 A1                          | 24-01-1995<br>13-10-1994<br>11-11-1999<br>06-04-2000<br>10-01-1996<br>22-11-1995<br>13-10-1994<br>18-08-1994<br>12-02-1998<br>16-04-1998<br>29-11-1995<br>03-10-1995<br>18-08-1994                             |
| US 6265589                                | B1 | 24-07-2001          | DE 19654739 A1<br>WO 9829393 A1<br>EP 0948488 A1<br>JP 2001507355 T   | 02-07-1998<br>09-07-1998<br>13-10-1999<br>05-06-2001   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/10875

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSZUSTANDES

IPK 7 B27K3/08 B27K3/15 B27K3/34 B27K3/42 B27K3/52  
B27K5/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B27K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y          | US 4 005 039 A (GARDINER DUNCAN)<br>25. Januar 1977 (1977-01-25)<br>Spalte 1, Zeile 36-52<br>Spalte 2, Zeile 11-59<br>Spalte 3, Zeile 15-31<br>Spalte 4, Zeile 62-66<br>Spalte 6, Zeile 9-51; Beispiele 1,2 | 1-6, 9,<br>13-19   |
| Y          | US 4 396 391 A (NORTH BERNARD F)<br>2. August 1983 (1983-08-02)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 1, Zeile 67 - Spalte 2, Zeile 10<br>Spalte 3, Zeile 16-31; Beispiele 1,2<br>---<br>-/--               | 1-6, 9,<br>13-19   |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Jochheim, J



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESCHENNE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.      |
|------------|---|-------------------------|
| A          | SE 500 039 C (TRAETEKNIK CENTRUM)<br>28. März 1994 (1994-03-28)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 1, Zeile 5-18<br>Seite 3, Zeile 35 -Seite 4, Zeile 18;<br>Beispiele 1-3<br>--- | 1-6,<br>13-15,<br>17-19 |
| A          | US 4 908 238 A (VIGO TYRONE L ET AL)<br>13. März 1990 (1990-03-13)<br>Spalte 5, Zeile 34-47; Beispiele 19,21,22<br>---  | 1-4,6-8,<br>10-15       |
| A          | US 5 384 012 A (HAZARD JR SHERRILL J)<br>24. Januar 1995 (1995-01-24)<br>Beispiele 4-8<br>---   | 1                       |
| A          | US 6 265 589 B1 (LIPPERT FERDINAND ET AL)<br>24. Juli 2001 (2001-07-24)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 2, Zeile 64 -Spalte 3, Zeile 2;<br>Anspruch 1<br>-----                | 1-5                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/ 03/10875

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|----|-------------------------------|--|--|
| US 4005039   | A  | 25-01-1977                    | GB 1509000 A<br>CA 1047185 A1  | 26-04-1978<br>23-01-1979   |
| US 4396391   | A  | 02-08-1983                    | DE 3322296 A1<br>GB 2123016 A<br>IT 1170412 B<br>JP 59021782 A   | 05-01-1984<br>25-01-1984<br>03-06-1987<br>03-02-1984   |
| SE 500039  | C  | 28-03-1994                    | SE 500039 C2<br>SE 8504701 A   | 28-03-1994<br>11-04-1987   |
| US 4908238   | A  | 13-03-1990                    | US 4871615 A<br>AT 142127 T<br>AU 603124 B2<br>AU 7690587 A<br>DE 3751894 D1<br>DE 3751894 T2<br>DK 85588 A<br>EP 0311642 A1<br>FI 885864 A<br>JP 1503632 T<br>JP 2661931 B2<br>KR 9403137 B1<br>NO 880722 A , B,<br>US 4851291 A<br>WO 8707854 A1 | 03-10-1989<br>15-09-1996<br>08-11-1990<br>12-01-1988<br>10-10-1996<br>06-02-1997<br>18-02-1988<br>19-04-1989<br>19-12-1988<br>07-12-1989<br>08-10-1997<br>15-04-1994<br>18-04-1988<br>25-07-1989<br>30-12-1987 |
| US 5384012   | A  | 24-01-1995                    | US 5384011 A<br>CA 2158142 A1<br>DE 69421076 D1<br>DE 69421076 T2<br>EP 0690937 A1<br>FI 954533 A<br>WO 9423121 A1<br>CA 2155524 A1<br>DE 69407759 D1<br>DE 69407759 T2<br>EP 0683832 A1<br>FI 953766 A<br>WO 9418385 A1                           | 24-01-1995<br>13-10-1994<br>11-11-1999<br>06-04-2000<br>10-01-1996<br>22-11-1995<br>13-10-1994<br>18-08-1994<br>12-02-1998<br>16-04-1998<br>29-11-1995<br>03-10-1995<br>18-08-1994                             |
| US 6265589   | B1 | 24-07-2001                    | DE 19654739 A1<br>WO 9829393 A1<br>EP 0948488 A1<br>JP 2001507355 T  | 02-07-1998<br>09-07-1998<br>13-10-1999<br>05-06-2001   |